

Docket No.: 50395-243

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of : Customer Number: 20277

Masaaki HIRANO, et al. : Confirmation Number:

Serial No.: : Group Art Unit:

Filed: January 05, 2004 : Examiner: Unknown

For: METHOD OF PRODUCING OPTICAL FIBER PREFORM, AND OPTICAL FIBER PREFORM  
AND OPTICAL FIBER PRODUCED WITH THE METHOD

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

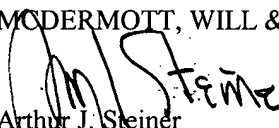
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. 2003-008627, filed January 16, 2003**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

  
Arthur J. Steiner  
Registration No. 26,106

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 AJS:tlb  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: January 5, 2004**

50395-243

HIRANO et al.

January 5, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

*McDermott, Will & Emery*

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 月 1 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 0 8 6 2 7  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 0 0 8 6 2 7 ]

出 願 人  
Applicant(s): 住友電気工業株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 102Y0475

【提出日】 平成15年 1月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03B 37/018  
G02B 6/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電気工業株式会  
社横浜製作所内

【氏名】 平野 正晃

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電気工業株式会  
社横浜製作所内

【氏名】 守屋 知巳

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電気工業株式会  
社横浜製作所内

【氏名】 井尻 英幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電気工業株式会  
社横浜製作所内

【氏名】 長谷川 慎治

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100072844

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩原 亮一

【電話番号】 03-3585-3655

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100122161

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡部 崇

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100123331

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 祐子

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100071799

【弁理士】

【氏名又は名称】 内田 明

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051507

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0300151

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光ファイバ母材、その製造方法及び光ファイバ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラスパイプを加熱し中実化して光ファイバ母材を製造する方法であって、前記ガラスパイプ内のガラス表面に吸着している又は該ガラスパイプ内雰囲気中に含まれる水素分子あるいは水素元素を含む化合物を減少させる清浄化工程、前記ガラスパイプの一端を封止する封止工程、前記ガラスパイプを加熱し中実化する中実化工程を有することを特徴とする光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 2】 前記清浄化工程の前に前記ガラスパイプ内面にガラス層を堆積する堆積工程を有することを特徴とする請求項 1 記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 3】 前記清浄化工程の前に前記ガラスパイプ内にガラスロッドを挿入する工程を有することを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 4】 前記清浄化工程の前に前記ガラスパイプ内面を気相エッチングする気相エッチング工程を有することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 5】 前記気相エッチング工程の前にも前記清浄化工程を有することを特徴とする請求項 4 記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 6】 前記気相エッチング工程において、前記ガラスパイプがその後の工程において 550℃以上に加熱される範囲より広い範囲を加熱されることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 7】 前記ガラスパイプの一端または両端にハンドリング用ガラスパイプを接続する工程の後に、前記清浄化工程を有することを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 8】 前記ハンドリング用ガラスパイプは OH 基含有量が 10 質量 ppm 以下のものであることを特徴とする請求項 7 記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 9】 前記清浄化工程は、前記ガラスパイプの温度が 5 5 0℃未満で行われる請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 1 0】 前記清浄化工程は、前記ガラスパイプの温度が 2 0 0℃未満で行われる請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 1 1】 前記清浄化工程は、前記ガラスパイプの温度が 1 0 0℃以上で行われることを特徴とする請求項 1 ないし 1 0 のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 1 2】 前記清浄化工程において、前記ガラスパイプ内に清浄なガスを吹き流すことを特徴とする請求項 1 ないし 1 1 のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 1 3】 前記清浄化工程に用いる清浄なガスは、該ガス中の水素分子あるいは水素元素を含む化合物の濃度が合計で 1 0 体積 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 2 記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 1 4】 前記清浄化工程において、前記ガラスパイプ内の絶対圧力を 4 k P a 以下とすることを特徴とする請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 1 5】 前記清浄化工程において、前記ガラスパイプ内のガスを排気して該ガラスパイプ内の絶対圧力を減じ、次に前記ガラスパイプ内に前記清浄なガスを導入し、該ガラスパイプ内の絶対圧力を増加するサイクルパージ工程を少なくとも 1 回以上行うことを特徴とする請求項 1 ないし 1 4 のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 1 6】 前記サイクルパージ工程を封止工程の後にも行うことを特徴とする請求項 1 5 記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 1 7】 前記清浄化工程においてガラスパイプを加熱する範囲は、前記ガラスパイプが前記中実化工程において 5 5 0℃以上に加熱される範囲より広いことを特徴とする請求項 9 ないし 1 1 のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 1 8】 前記清浄化工程は 1 時間以上行われることを特徴とする請求項 1 ないし 1 7 のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 19】 前記清浄化工程と前記封止工程の間に、脱金属不純物工程を有することを特徴とする請求項 1 ないし 18 のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

【請求項 20】 請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載の製造方法により製造されてなる光ファイバ母材。

【請求項 21】 請求項 20 に記載の光ファイバ母材から線引きされてなり波長  $1.38\mu\text{m}$  における OH 基由来の吸収が  $0.5\text{ dB/km}$  未満であることを特徴とする光ファイバ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コラップス法による光ファイバ母材とその製造方法及び光ファイバに関する。

【0002】

【従来の技術】

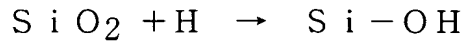
コラップス法は、ガラスパイプを加熱、中実化することにより、光ファイバ母材又は母材中間体を得る方法である。ガラスパイプ内にガラスロッドを挿入して加熱、中実化しても良く、このときガラスパイプとガラスロッドは一体化される（ロッドインチューブ法）。図 17 は従来のコラップス法の一例を模式的に示すものであり、ガラスパイプ 1 内にガラスロッド 2 を保持した状態でガラス旋盤の把持装置 4 に取付け回転させながら、矢印方向に移動する熱源 3 により加熱して中実化する。図 17 の例はロッドインチューブ法であるが、ガラスロッドを用いない場合も図 17 と同様の構成で行われる。コラップスの前にガラスパイプ 1 内に  $\text{Cl}_2$  ガス等を流しながら外部から加熱してガラス表面に存在する金属又は金属化合物等の金属系不純物を清浄化すること、コラップスの際にガラスパイプ 1 内を真空引きしながらコラップスすることも知られている（特許文献 1）。

【0003】

コラップス法でガラスパイプを中実化する時、ガラスパイプの内表面やガラスロッドの表面に、水素分子、水、アルコール等の水素元素を含む化合物等（以下

、吸着水等と総称する) が吸着している場合、そのまま熱処理してしまうと、これらの吸着水等がガラス表面と化 1 のように化学反応して、OH 基を生成してしまい、除去することが困難となる。

#### 【化 1】



#### 【0 0 0 4】

また、Cl<sub>2</sub> 等の脱不純物性のガスを流しながら加熱して化学反応によって吸着水等を除去する場合でも、加熱されず吸着水等が除去されていない部分が存在すると、コラップスのような強く加熱する段階でその部分から吸着水が一旦脱離し、一体化される領域に再吸着される可能性もあるので、加熱処理をしてしまうと、吸着した水分の除去は非常に困難である(非特許文献 2 参照)。例えば、水(H<sub>2</sub>O)の場合、加熱処理すると、ガラス表面に H<sub>2</sub>O が化学吸着されるが、加熱温度が 550℃ 以上であると、H<sub>2</sub>O のシリカガラス表面への吸着の活性化エネルギーがそれより低温の場合の 2 倍にも大きくなり、除去するのが困難となる。一方 600℃ 以上に加熱するとガラス表面と反応して OH 基を生成してしまう。また 200℃ 以上の加熱でも H<sub>2</sub>O とガラス表面が反応してしまう場合もある(非特許文献 1 参照)。

#### 【0 0 0 5】

図 18 に示すように、石英ガラス中の OH 基は波長 1.4 μm 付近に大きな吸収ピークを有するためガラスの伝送損失(OH ロス)を増加し、また伝送信号の波長帯域の拡大やラマン増幅の際に不利益となるため、OH ロスは小さければ小さいほど望ましい。しかし、従来のコラップス法で光ファイバ母材や光ファイバ中間母材を製造する場合、この OH ロスを低減することは困難であった。

#### 【0 0 0 6】

##### 【特許文献 1】

特開平 8 - 2 2 5 3 3 5 号公報

##### 【非特許文献 1】

ハジム ワカバヤシ (Hajimu Wakabayashi)、外 1 名、「低温におけ



るシリカガラス中への水の拡散 (Diffusion of Water into Silica Glass at Low Temperature)」, ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティ (J. Am. Ceram. Soc.), 第72巻, 第10号, 1989年, p. 1850-1855

【非特許文献2】

深水克郎編, 「Part 2 3. 1 水素と水の放出特性と水の吸蔵」, 非晶質シリカ材料応用ハンドブック, 株式会社リアライズ社, 平成11年5月31日, p. 56-57

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述のような現状に鑑み、本発明はOH基吸収による伝送損失の劣化を低減してコラップス法により光ファイバ母材を製造する方法を課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は下記(1)～(21)により前記の課題を解決することができる。

(1) ガラスパイプを加熱し中実化して光ファイバ母材を製造する方法であって、前記ガラスパイプ内のガラス表面に吸着している又は該ガラスパイプ内雰囲気中に含まれる水素分子あるいは水素元素を含む化合物を減少させる清浄化工程、前記ガラスパイプの一端を封止する封止工程、前記ガラスパイプを加熱し中実化する中実化工程を有することを特徴とする光ファイバ母材の製造方法。

(2) 前記清浄化工程の前に前記ガラスパイプ内面にガラス層を堆積する堆積工程を有することを特徴とする上記(1)記載の光ファイバ母材の製造方法。

(3) 前記清浄化工程の前に前記ガラスパイプ内にガラスロッドを挿入する工程を有することを特徴とする上記(2)または(3)に記載の光ファイバ母材の製造方法。

(4) 前記清浄化工程の前に前記ガラスパイプ内面を気相エッチングする気相エッチング工程を有することを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

(5) 前記気相エッチング工程の前にも前記ガラスパイプの清浄化工程を有する

ことを特徴とする上記(4) 記載の光ファイバ母材の製造方法。

(6) 前記気相エッチング工程において、前記ガラスパイプがその後の工程において 5 5 0 ℃以上に加熱される範囲より広い範囲を加熱されることを特徴とする上記(4) 又は(5) に記載の光ファイバ母材の製造方法。

(7) 前記ガラスパイプの一端または両端にハンドリング用ガラスパイプを接続する工程の後に、前記清浄化工程を有することを特徴とする上記(1) ないし(6) のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

(8) 前記ハンドリング用ガラスパイプはOH基含有量が 1 0 質量 p p m 以下のものであることを特徴とする上記(7) 記載の光ファイバ母材の製造方法。

(9) 前記清浄化工程は、前記ガラスパイプの温度が 5 5 0 ℃未満で行われる上記(1) ないし(8) のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

(10) 前記清浄化工程は、前記ガラスパイプの温度が 2 0 0 ℃未満で行われる上記(1) ないし(9) のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

(11) 前記清浄化工程は、前記ガラスパイプの温度が 1 0 0 ℃以上で行われることを特徴とする上記(1) ないし(10)のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

(12) 前記清浄化工程において、前記ガラスパイプ内に清浄なガスを吹き流すことを特徴とする上記(1) ないし(11)のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

(13) 前記清浄化工程に用いる清浄なガスは、該ガス中の水素分子あるいは水素元素を含む化合物の濃度が合計で 1 0 体積 p p m 以下であることを特徴とする上記(12)記載の光ファイバ母材の製造方法。

(14) 前記清浄化工程において、前記ガラスパイプ内の絶対圧力を 4 k P a 以下とすることを特徴とする上記(1) ないし(13)のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

(15) 前記清浄化工程において、前記ガラスパイプ内のガスを排気して該ガラスパイプ内の絶対圧力を減じ、次に前記ガラスパイプ内に前記清浄なガスを導入し、該ガラスパイプ内の絶対圧力を増加するサイクルパージ工程を少なくとも 1 回以上行うことを特徴とする上記(1) ないし(14)のいずれかに記載の光ファイバ

母材の製造方法。

(16) 前記サイクルパージ工程を封止工程の後にも行うことを特徴とする上記(15)記載の光ファイバ母材の製造方法。

(17) 前記清浄化工程においてガラスパイプを加熱する範囲は、前記ガラスパイプが前記中実化工程において 550℃以上に加熱される範囲より広いことを特徴とする上記(9) ないし(11)のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

(18) 前記清浄化工程は 1 時間以上行われることを特徴とする上記(1) ないし(17)のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

(19) 前記清浄化工程と前記封止工程の間に、脱金属不純物工程を有することを特徴とする上記(1) ないし(18)のいずれかに記載の光ファイバ母材の製造方法。

(20) 上記(1) ～(19)のいずれかに記載の製造方法により製造されてなる光ファイバ母材。

(21) 上記(20)に記載の光ファイバ母材から線引きされてなり波長 1.38  $\mu$ m における OH 基由来の吸収が 0.5 dB/km 未満であることを特徴とする光ファイバ。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、コラップス法において中実化を始める以前に、清浄化工程として、ガラスパイプのみで、またはガラスパイプ内にロッドを挿入した状態で、ガラスパイプ内のガラス表面（ロッドを挿入した状態の場合はガラスパイプ内表面及びガラスロッド表面）に吸着している又は該ガラスパイプ内雰囲気中に含まれる「水素分子あるいは水素元素を含む化合物（水素元素含有化合物）」、例えば水（ $H_2O$ ）、水素分子（ $H_2$ ）、 $CH_3OH$ 、 $CH_4$ 、 $CH_3COCH_3$  等を十分に減少させる処理をしておく。この処理により、その後の中実化工程で高温に加熱されても OH 基の生成はなくなるので、OH 基吸収による伝送損失の劣化を低減できた光ファイバ母材が得られる。

なお、本発明における光ファイバ母材とは、そのまま線引きして光ファイバとなるガラス体であってもよいし、またさらに加工した後線引きされるガラス体（

光ファイバ母材中間体)であってもよい。

#### 【0010】

本発明の清浄化工程は、温度 550℃未満で行われることが望ましい。その理由は前記したように加熱温度が 550℃以上であるとシリカガラスに吸着している H<sub>2</sub>O 等の除去が困難となるし、600℃以上では H<sub>2</sub>O 等がガラス表面と反応して OH 基を生成してしまうためである。

さらに好ましくは、清浄化工程を温度 200℃未満で行う。この理由は、従来技術の欄で説明したように 200℃以上で H<sub>2</sub>O とガラス表面が反応してしまう場合もあるためである。また、清浄化工程は 1 時間以上行われることが望ましい。清浄化工程を長時間実施することにより本発明の効果を確実にすることができる。

#### 【0011】

本発明に係る清浄化工程として具体的には、次の (A) ~ (E) が挙げられる。

(A) ガラスパイプの一端からガラスパイプ内に、水素分子や水素元素含有化合物濃度の低い乾燥したガスを流し、他端から排気してガラスパイプ内を前記ガスによりパージする (吹き流しパージと称する)。

(B) ガラスパイプ内を真空排気する。

(C) ガラスパイプ内を真空排気しながら、吹き流しパージする。

(D) ガラスパイプ内の圧力を減ずる工程と、ガラスパイプ内の圧力を増す工程を交互に、1 回以上行う (サイクルパージと称する)。

(E) 上記 (A) ~ (D) を適宜組み合わせて実施する。

例えば、(B) + (A)、(C) + (A)、(B) + (C) + (D)、(B) + (D)、(C) + (D) 等が挙げられる。

このような清浄工程に付すことにより、ガラスパイプ内のガラス表面 (ガラスパイプ内面及びガラスロッド表面) やガラスパイプ内雰囲気に含まれる水素分子及び水素含有化合物をほぼ完全に除去することができる。例えば吸着水であれば、 $10^{-2}$  質量 ppm 程度又はそれ以下にすることができる。

#### 【0012】

本発明の吹き流しパージ [上記 (A)] について説明する。図 1 (a), (b)

は本発明の実施形態を示す模式図であり、図17と共通する符号は図5と同じ部分を意味する。図1(a)に示す例ではガラスパイプ1の両端を開放した状態で把持部4により把持して、ガラスパイプ1の一端に取り付けたガスライン5から清浄ガスを導入し、他端に取り付けたガスライン6から排気して吹き流しを行う。このとき筒状のマントルヒータ7によりガラスパイプ1を加熱することができる。

#### 【0013】

図1(b)に示す例ではガラスパイプ1内にガラスロッド2を保持した状態とし、ガラスパイプ1の一端に取り付けたガスライン5からパージ用のガス（清浄ガス）を導入し、他端に取り付けたガスライン6から排気しながら、ガラスパイプ1を例えばその外周に巻き付けたテープヒータ7'により加熱できるようになっている。

なお、本発明の加熱手段は、上記したマントルヒータ7、テープヒータ7'に限られるものではなく、炉や酸水素バーナ、プラズマバーナ等を用いてもよい。

勿論、加熱せずに長時間、吹き流しパージを実施しても良い。

#### 【0014】

このように両端が開放された状態で脱水、脱 $H_2$ 、脱水素元素含有化合物の処理を行うので、ガラスパイプ1内面およびガラスロッド2表面に吸着していた急着水等を脱離させること、及びガラスパイプ内雰囲気の水素及び水元素含有化合物を非常に低減された雰囲気とすることができ、かつ脱離した吸着成分がガラス表面に再吸着されることが少ない。

#### 【0015】

本発明の清浄化工程に用いるパージ用の清浄ガスとしては、例えば $N_2$ 、 $He$ 、 $Ar$ 等の不活性ガス、 $Cl_2$ や $SOCl_2$ 等脱水性、脱不純物性ガス、さらには $O_2$ を挙げることができる。

これらの清浄ガスは清浄で乾燥していることが望ましく、水素分子濃度又は例えば $H_2O$ 、 $CH_3OH$ 、 $CH_4$ 、 $CH_3COCH_3$ 等の水素元素含有化合物濃度が合計で10体積ppm以下あることが本発明の効果をj得る上で望ましく、特に望ましくは1体積ppm以下である。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の清浄化工程において、吹き流しパージの時間は1時間以上とすることが望ましい。長時間パージすることにより、水素分子、水素元素含有化合物等の吸着量を十分に低減することができる。

## 【 0 0 1 7 】

本発明の吹き流しパージを、温度550℃未満、より好ましくは200℃未満で行えば、低温であるためにOH基の生成を抑制できる。該吹き流しパージを室温で行っても本発明の「水素分子及び水素元素含有化合物を低減する効果」が得られることは言うまでもない。

一方、清浄化工程においてガラスパイプ1を加熱すると、パージの時間を短縮できるが、このときは温度条件が重要である。吸着した分子がガラス表面から脱離する際のエネルギーが加熱によって加えられる。特に水分子の場合、大気圧での沸点は100℃であるため、好ましくは100℃以上の温度に加熱する。ただし、550℃を超えることは望ましくない。

## 【 0 0 1 8 】

清浄化工程におけるガラスパイプ加熱の範囲は、その後の工程、例えばコラップス時（中実化工程）に550℃以上に加熱される範囲よりも広い範囲とすることが望ましい。図9（a）において、Aはコラップスされる光ファイバ母材有効部（後の公知の線引き技術によって所望する光ファイバとなり得る光ファイバ母材又は中間体の部位）に対応する範囲のガラスパイプ軸方向長さを示し、この部分は550℃以上に強く加熱される。Bは清浄化工程でパージの際に加熱しても良い軸方向長さ範囲である。図示のように $B > A$ としておくことにより、コラップス時の強い加熱によっても水素分子又は水素元素含有化合物ガスが蒸発することを防止できる。

清浄化工程の加熱手段としては、公知の技術を採用できるが、マントルヒータやテープヒータは温度条件を制御しながら加熱する目的に好適である。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の清浄化工程として、真空排気〔上記(B)〕も有効であり、ガラスパイプ内の絶対圧力を4 k P a 以下、好ましくは0.4 k P a 以下、特に好ましくは

0.04 kPa 以下の真空とする。この場合には図 2 (a) に示すように、ガスライン 5 側をバブル 9 を閉じることにより封止しておき、ガスライン 6 を介して真空ポンプ等の減圧手段（図示は省略した）により減圧とする。温度 25℃における  $H_2O$  の飽和水蒸気圧が 4 kPa であるので、ガラスパイプ内圧をこれよりも低くすることにより、特に水分の脱離を加速することができる。加えて内圧を低くすることにより、 $H_2O$  のガラス壁面への衝突の確率を低くすることができるので、ガラス表面への再吸着を大幅に抑制することが可能である。

また、吹き流しパージ(A) をしながら真空排気(B) を実施してもよい〔上記(C) 〕。

### 【0020】

さらに、本発明の清浄化工程として、真空排気等によりガラスパイプ内の圧力を減ずる工程と、ガラスパイプ内の圧力を増す（加圧）工程を交互に、1 回以上行うサイクルパージも有効である〔上記(D) 〕。減圧の程度は 4 kPa 以下とすることが好ましく、加圧の程度は 50 kPa 以上が好ましく、より好ましくは 100 kPa 以上とする。

サイクルパージとしては例えば次の①～③のような方法が挙げられる。「括弧内が 1 サイクルであり、1 サイクル以上行う。

- ①「ガラスパイプの一端のガスライン A のバルブを閉じ、他端のガスライン B から真空ポンプで排気する→ガスライン A のバルブを開として清浄ガスをガラスパイプ内に導入しつつ真空ポンプの排気を停止する（ガスライン B のバルブを閉じてもよい）」
- ②「ガスライン A を開の状態とし、ガスライン B から真空ポンプで排気する（清浄ガスはガラスパイプ内を流れている）→真空ポンプを停止する（清浄ガスはパイプ内を流れている）」
- ③「ガラスパイプの一端のガスライン A のバルブを閉じておき、他端のガスライン B から排気する→排気を続けながらガスライン A のバルブを開とし清浄ガスをガラスパイプ内に流す」 この場合、清浄ガスの流量を大流量とすると、ガラスパイプ内は加圧状態に保てる。また、清浄ガスを流しているときの排気は、その減圧の程度を弱くすることが好ましい。

**【0021】**

例えば、「図2（a）に示すように真空排気をした後、同図（b）に示すようにガスライン5の封止を解除し、ここから清浄ガスをガラスパイプ内に導入し、ガスライン6から排気する（但し、真空ポンプ等強い排気は停止して弱く排気する）」、これを繰り返す（上記③）。

**【0022】**

ガラスパイプ内にガラスロッドを挿入した状態の場合には、図10に示すようにガス導入側端部に取り付けたガスライン5のバルブ9は閉とし、バルブ10は開として、ガスライン5、ガスライン8を介して図示は省略した排気系により排気し、ガラスパイプ1内の絶対圧力を例えば4 kPa（約0.04気圧）以下とする（図10（i）：真空排気工程）。このようにガラスパイプ内を真空状態にして吸着水その他を蒸発させることができる。バルブ9を開けて清浄なパージガスをガラスパイプ内に充満させ（図10（ii））、次いでパージガスを導入しつつバルブ10を閉じガラスパイプ内の絶対圧力を例えば50 kPa（約0.5気圧）以上の状態とする（図10（iii）：パージガス充填工程）。この真空排気工程とパージガス充填工程を各1回以上交互に実施することにより、ガラスパイプ及びガラスロッドのガラス表面の吸着水等を大幅に低減することができる。

また更に、上記（A）～（D）を適宜組み合わせることもできる。このような例の詳細は後記の実施例に示す。

**【0023】**

ところで、上記ではガラスパイプの端部を直接把持して操作する場合を例示して説明したが、予めガラスパイプの片端または両端にハンドリング用のパイプを接続しておいて操作すると、高価な光ファイバ母材有効部用のガラスパイプを必要以上に用いなくてよいという利点がある。ガラスパイプとハンドリング用ガラスパイプ（ハンドリング用パイプと略記）の接続は、酸水素バーナ、プラズマバーナ、電気炉などの熱源を用いて両者を加熱し、融着接続する。図3（a）は接続工程を模式的に示す図であり、同図（b）は片端に、同図（c）は両端にハンドリング用パイプを接続した状態を示す図である。

**【0024】**



ハンドリング用パイプを接続して本発明を実施する場合、ハンドリング用パイプについても、その内面に吸着している水素分子あるいは水素元素を含む化合物が少ないこと、ガラス内に懸濁されるOH基の濃度の低いことが好ましい。具体的にはハンドリング用パイプのOH含有濃度は10質量ppm以下であることが望ましい。この理由は、ハンドリング用パイプ部分も封止工程や中実化工程等において加熱されるので、ここで含有されているOH基が $H_2O$ となって脱離し、有効部のパイプ内表面に再吸着されることを防止するためである。勿論、有効部パイプに含まれるOH基は低濃度であればあるほど望ましい。

#### 【0025】

ガラスパイプとハンドリング用パイプの接続時に、水素分子や水素元素含有化合物、その他金属不純物等がガラスパイプ及びハンドリング用パイプ（以下、両パイプと略記）内に混入する可能性が考えられるので、接続の際に前記混入を防止する。例えば、図4（a）に示すように、両パイプが接続される側とは反対側の端面から、両パイプ内に清浄なガスを導入したり、図4（b）に示すように一方の端面から前記清浄なガスを導入しながら他方の端面を封止することにより、更には同図（c）に示すように接続される側とは反対側の端面を封止した状態で接続する。このように吹き流しや端面封止をすることにより、外気が混入する量を抑制し、両パイプ内表面の汚染を低減する。接続時の清浄ガス吹き流しは、特に、熱源として酸水素バーナを用いた場合、火炎がパイプ内に入ると大量の $H_2O$ や $H_2$ がパイプ内に混入することになるので、効果が大きい。

また、接続後に前記(A)～(D)の手法の一以上を実施して清浄化することも特に望ましい実施の形態である。具体的には後記する実施例に示す。

清浄なガスとしては上述した清浄化工程における清浄なガスと同じ種類のガスを用いることができ、該ガス中の水素分子及び水素元素含有化合物の濃度は合計10体積ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1体積ppm以下である。

#### 【0026】

本発明の製法は、前記清浄化工程の前または後において、ガラスパイプ〔有効部ガラスパイプまたは少なくとも一端にハンドリング用パイプを接続されたガラ

スパイプの両者をガラスパイプと総称する]の内表面に気相エッチングを施す気相エッチング工程を有することが望ましい。気相エッチングすることにより、ガラスパイプ内表面を平滑化するとともに、前記清浄化工程では除去しきれなかった内表面に化学的に吸着している水素元素含有化合物を削り取ったり、表面からある程度の深さ（数 $\mu\text{m}$ ～数 $\text{mm}$ 程度）に侵入している不純物を取り除いたりすることができる。

#### 【0027】

図5は本発明の気相エッチング工程を模式的に示す図であり、ガラスパイプ（図では簡略化するためハンドリング用パイプは示していない）の一端から気相エッチング用ガスを導入しつつ熱源3で加熱し、他の一端から排気する。ガラスパイプ1を気相エッチングする領域（熱源3によって1回又は複数回加熱される領域）は、気相エッチングの後の工程（例えばその後の中実化時）において550℃以上に加熱される領域をカバーするように、気相エッチングを実施することが望ましい。これは、気相エッチングでは除去しきれず、表面に化学的に吸着している水分が存在した場合、550℃以上に加熱されてこの水分が蒸発し、パイプ内を汚染することを防止するためである。

#### 【0028】

本発明に用いる気相エッチング用のガスとしては、例えば $\text{SF}_6$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SiF}_4$ 等あるいはこのようなエッチング用ガスと $\text{Cl}_2$ ガスとの混合ガスを挙げることができ、ガス濃度及びエッチング時間は目的とするエッチングの程度に応じて適宜選択することが好ましい。

#### 【0029】

前記気相エッチング工程の前に前記清浄化工程を行っておくと、気相エッチング用のF元素含有化合物ガス（例えば $\text{SF}_6$ 等）と $\text{H}_2\text{O}$ の反応による強酸性液体の形成を防止することができる。パイプ内に $\text{H}_2\text{O}$ が残留していると、特にエッチングの際に $\text{SF}_6$ を用いる場合には、濃硫酸が生成してしまう。こうなると濃硫酸を除去することは困難であるため、製造した光ファイバにOH基などの不純物が混入してしまう。また濃硫酸の生成は作業者にとって非常に危険である。

#### 【0030】

本発明においては、清浄化工程の前に、好ましくは気相エッチング工程と清浄化工程の間で、ガラスパイプ内面にガラス層を堆積する堆積工程を実施することができる。この工程は公知のMCVD法やPCVD法等の堆積工程と同様である。例えばガラスパイプ1の一端から例えばSiCl<sub>4</sub>等のガラス原料ガス、GeCl<sub>4</sub>、POCl<sub>3</sub>、SiF<sub>4</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の屈折率調整用原料ドーパントガス、O<sub>2</sub>ガス、Heガス等をガラスパイプ1内に導入し、他端から排気しつつ、外部にガラスパイプ1とは相対的に移動可能に設けた熱源3により該ガラスパイプ1を加熱することにより、ガラスパイプ1内面にガラス層を形成する。熱源3としては、例えば酸水素バーナ、プラズマ火炎、誘導炉や抵抗炉等の電気炉等を用いることができる。

#### 【0031】

気相エッチング工程の実施後のガラスパイプは、水素分子や水素元素含有化合物ガスがパイプ内に殆ど存在せず、またガラス表面にも吸着されていない状態であるため、MCVD法やPCVD法の出発管ガラスパイプとして非常に好適な状態のものであるため、そのままクラッド層として利用できる。従って、MCVD法やPVD法においてOH基を低減した光学的クラッド層を内付けで合成する必要はなくなり有利である。

#### 【0032】

同様に、清浄化工程前に、好ましくは気相エッチング工程と清浄化工程の間で、ガラスパイプ内にガラスロッドを挿入するロッドイン工程を実施することができる。図7及び図9(a)はガラスパイプ1内にガラスロッド2を挿入した状態を示す模式図である。さらに気相エッチング工程前に清浄化工程を行っておくことは好ましい実施の形態である。また、上記気相エッチング工程に続いて堆積工程、ロッドイン工程、清浄化工程、封止工程、中実化工程としてもよい。

#### 【0033】

また、前記清浄化工程のみでは除去し切れない金属不純物等が存在する場合には、清浄化工程の後に、金属不純物等の除去工程に付す。例えば、図9(b)に示すように、ガスライン5からCl<sub>2</sub>又はSOCl<sub>2</sub>等の脱金属性ガスをガラスパイプ1内に流しながら、熱源3によりガラスパイプ1を1000℃程度に加熱

することにより、融点の高い金属や金属酸化物を蒸気圧の高い金属塩化物（例えば塩化ニッケルは993℃で蒸気圧1気圧、塩化鉄の沸点は1020℃程度）とすることができ、除去することが可能となる。

#### 【0034】

清浄化工程終了後、または清浄化工程と前記金属不純物除去工程終了後に、封止工程として、ガラスパイプ（又はハンドリング用パイプ）の排気端側を封止する。具体的には図9（c）に示すようにガラスパイプ1を外部の熱源3により加熱して端部を融着させる。図11に示すように、ガラスパイプ（又はハンドリング用パイプ12）に接続する一方のガスライン6のバルブ10を閉じ封止状態（排気させない状態）としてもよい。

#### 【0035】

前記封止工程の後で、コラプス工程の直前に、図10（i）～（iii）に示したサイクルパージ工程を実施しておく、非常に大きな効果を得ることができる。

#### 【0036】

前記封止工程終了後、又は前記封止工程およびサイクルパージ工程を終了した後、図8または図9（d）に示すように熱源3で加熱してゆくことにより、ガラスパイプ1又はガラスパイプ1とガラスロッド2をコラップスプし、中実化する（中実化工程）。

このとき、ガラスパイプ内に $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ と $\text{O}_2$ の混合ガス、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$ 及び $\text{He}$ の混合ガス、 $\text{O}_2$ などのガスを流してもよく、該ガスはその中に含む水素分子及び水素含有化合物の濃度が合計10体積ppm以下であることが望ましい。また、ガスを流しつつガラスパイプ内を排気して100kPa～0.1kPaとすると、中実化の界面に気泡発生することがなく良好に実施できる。

さらにまた、ガス導入をすることなくガラスパイプ内を排気してもよい。

さらにまた、ガスを供給しながらガラスパイプ内の圧力を調整して、ガラスパイプ内を若干の陽圧（外気圧に対して+0.01～+1kPa程度）としてもよい。

#### 【0037】

例えば図9（d）に示す例では、ガラスパイプ1とガラスロッド2をコラップ

スにより融着一体化しているが、このとき、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  ガスを前記ガラスパイプ1内に導入しつつ、排気しているので、ガラスパイプ内に混入した大気の濃度を減少することが可能である。図12に示すように、ガラスパイプ1の端部にガス導入口と排気口が各々、独立に設けられていることがより好ましい。

#### 【0038】

本発明における好ましい実施の形態の一例として、ハンドリングパイプを接続する接続工程及び清浄化工程（接続中のパージ及びサイクルパージ工程）、気相エッチング工程に続いて、ガラスパイプ内にガラス層を形成する工程及び／又はガラスロッドを挿入する工程を実施し、その後に再度清浄化工程（パージ工程、真空排気工程、サイクルパージ工程等）を行い、金属化合物除去工程、封止工程、清浄化工程（サイクルパージ工程）、中実化工程のように行いガラスロッドを得ることが挙げられる。

#### 【0039】

なお、本発明に用いるガラスロッド、ガラスパイプとして、VAD法、CVD法、OVD法その他の公知手段により製造したものをを用いることができる。

また公知手段によるガラスロッド、ガラスパイプに本発明を適用してコラプスして得られたガラスロッドを、そのまま出発ガラスロッドとして、或いは穴開加工等によりパイプ形状として出発ガラスパイプとした後、本発明を適用してコラプスすることも好ましい実施の形態である。

#### 【0040】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこの実施例にのみ限定されるものではない。

#### 【0041】

##### 実施例1

1) 公知のVAD法により、中心コア部となる $\text{GeO}_2$  添加 $\text{SiO}_2$  ガラス体（ $\text{GeO}_2$  の添加量の最大値はコア中心近傍で27 mol%）を製造し、加工して $\phi 7.5\text{ mm} \times 600\text{ mm}$ 程度のガラスロッドとした。

#### 【0042】

2) 別途、公知のVAD法により、ディプレスト部となるF添加SiO<sub>2</sub> ガラス体（F添加濃度は1.5重量%）を製造し、加工して外径φ40mm×内径φ8.5mm×長さ約500mmのガラスパイプとした。このガラスパイプは、コラップスする前に、SF<sub>6</sub>などのエッチングガスを流し、熱源によって1500℃程度に加熱、気相エッチング処理を実施した。

#### 【0043】

3) 上記2)で合成したガラスパイプ内に上記1)で合成したガラスロッドを挿入した。図9（a）に示すように、一端からガラスパイプ1内に清浄なN<sub>2</sub> ガス（H<sub>2</sub>O含有量が0.5体積ppm以下、その他のH含有ガス含有量が0.1体積ppm以下）を標準状態（0℃, 1気圧）換算で2000cc/min（以下sccmと表記）だけ流しながら、もう片端で真空排気して、ガラスパイプ1内圧を2.5kPaとした。このとき、ガラスパイプ1及びガラスロッド2のその後の不純物除去、封止、中実化の各工程で550℃以上に加熱される部分の両端から200mmずつ長くなる範囲まで、テープヒータ7で200℃に加熱した。加熱範囲は、後のコラップス工程で550℃以上に加熱される領域を全て含んだ。この状態を4時間保持し、上記清浄なN<sub>2</sub> ガスで吹き流しパージを実施した（清浄化工程）。

#### 【0044】

4) 清浄化工程を完了後、図9（b）に示す構成で、Cl<sub>2</sub>を500sccmだけガラスパイプ1内に導入、熱源3により1150℃まで加熱することにより金属不純物を除去した。

#### 【0045】

5) 図9（c）に示す構成で、ガラスパイプ1の清浄化工程における排気端側を熱源3で加熱融着して封止した。その後排気配管であるガスライン8から真空ポンプによってガラスパイプ内を0.01kPa以下の真空状態に減圧した後、清浄なN<sub>2</sub> ガス（H<sub>2</sub>O含有量が0.5体積ppm以下、その他のH含有ガス含有量が0.1体積ppm以下）をガラスパイプ内に導入、真空ポンプを停止して105kPaまで加圧した。これを3回繰り返し、ガラスロッド2表面、ガラスパイプ1内面の吸着ガス（主にH<sub>2</sub>O）を脱離させた（サイクルパージ工程）

。

#### 【 0 0 4 6 】

6) ガラスパイプ1およびガラスロッド2を、図9 (d) の構成で、ロッドインコラップス法により一体化し、約  $\phi 39\text{ mm} \times 400\text{ mm}$  のガラス体を得た。このとき、ガラスパイプ1内には  $\text{Cl}_2$  を  $500\text{ sccm}$ 、 $\text{O}_2$  を  $500\text{ sccm}$  だけ導入した。ガラスパイプ1内の圧力はゲージ圧力で、 $-1\text{ kPa}$ 、コラップス時のガラスパイプ外表面温度は  $1600^\circ\text{C}$  であった。

#### 【 0 0 4 7 】

7) 上記6)で合成したガラス体を外径  $\phi 11.7\text{ mm}$  に延伸した後、機械的研削により外周を研削して外径  $6.4\text{ mm}$   $\phi$ 、長さ  $600\text{ mm}$  のガラスロッドとした。なお、機械的研削に変えて  $\text{HF}$  溶液により化学的エッチングを行ってもよいし、両者を併用してもよい。

#### 【 0 0 4 8 】

8) 公知のVAD法により、クラッド部となるF添加  $\text{SiO}_2$  ガラス体 (F添加濃度は  $0.9\text{ wt}\%$  程度) を製造し、加工して外径  $\phi 43\text{ mm} \times$  内径  $\phi 90\text{ mm} \times$  長さ約  $500\text{ mm}$  のガラスパイプとした。このパイプは、コラップスする前に、 $\text{SF}_6$  などのエッチングガスを流し、熱源によって  $1500^\circ\text{C}$  程度に加熱、気相エッチング処理を実施した。

#### 【 0 0 4 9 】

9) 上記8)で合成したガラスパイプ内に上記7)で合成したガラスロッドを挿入した。一端からガラスパイプ内に清浄な  $\text{N}_2$  ガス ( $\text{H}_2\text{O}$  含有量が  $0.5$  体積ppm以下、その他のH含有ガス含有量が  $0.1$  体積ppm以下) を  $2000\text{ sccm}$  だけ流しながら、もう一方の端部からガラスパイプ内圧を外気よりも高くなるように排気し、ガラスパイプ内圧を  $103\text{ kPa}$  とした。このとき、後の金属不純物除去、封止、中実化の各工程で  $550^\circ\text{C}$  以上に加熱する部分の両端から  $200\text{ mm}$  ずつ長くなる範囲を、テープヒータで  $170^\circ\text{C}$  に加熱、この状態を1時間保持し、吹き流しパージを実施した (清浄化工程)。

#### 【 0 0 5 0 】

10) 吹き流しパージ完了後、 $\text{Cl}_2$  を  $1000\text{ sccm}$  だけガラスパイプ内に

導入、1120℃まで加熱することにより金属不純物を除去した。

#### 【0051】

11) 吹き流しパージの排気端側を封止した(封止工程)。その後、真空ポンプによってガラスパイプ内を0.01kPa以下の真空状態にした後、清浄なN<sub>2</sub>ガス(H<sub>2</sub>O含有量が0.5体積ppm以下、その他のH含有ガス含有量が0.1体積ppm以下)をガラスパイプ内に導入し、真空ポンプを停止して105kPaまで加圧した。これを3回繰り返し、ガラスロッド表面、ガラスパイプ内面の吸着ガス(主にH<sub>2</sub>O)を脱離させた(サイクルパージ工程)。

#### 【0052】

12) 上記11)のガラスパイプ、ガラスロッドを図1(d)の構成でロッドインコラップス法により一体化し、φ42mm×400mmのガラス体を得た。このときガラスパイプ1内にはCl<sub>2</sub>を100sccm、O<sub>2</sub>を900sccmだけ導入した。ガラスパイプ内の圧力はゲージ圧力で、-4kPa、コラップス時のガラスパイプ外表面温度は1500℃であった(第3の工程)。

#### 【0053】

13) 公知のOVD法により、上記12)で得たガラス体の外周に、0.9wt%程度のF添加SiO<sub>2</sub>ガラスを合成し、中心コア部の径(2a)とクラッド部の外径(D)との倍率D/2aを43.1倍に拡大し、光ファイバ母材を得た。

#### 【0054】

14) 上記13)で得られた光ファイバ母材を公知の方法で線引きし、ガラス部の外径が100μmの光ファイバとした。得られた光ファイバの屈折率分布を図13に示す。

#### 【0055】

15) 上記14)で得られた光ファイバの波長1550nmにおける伝送特性は、伝送損失：0.50dB/km、分散：-41ps/km/nm、分散スロープ：-0.01ps/km/nm<sup>2</sup>、A<sub>eff</sub>：8.5μm<sup>2</sup>、カットオフ波長：1050nm、PMD：0.1ps/√km程度であり、高非線形性ファイバを得たことを確認した。

この光ファイバは、ラマン増幅用の光ファイバとして良好な特性を有する。  
また、この光ファイバの伝送損失ー波長特性は図14に実線で示す通りであり、



1.  $4\ \mu\text{m}$ 帯におけるOH基による過剰な伝送損失を、波長 $1.38\ \mu\text{m}$ において $0.1\ \text{dB/km}$ 以下に抑制できていることがわかる。

#### 【0056】

本実施例では熱源としてテープヒータおよび酸水素火炎バーナを用いたが、プラズマ火炎や誘導炉、電気炉、レーザー等の他の熱源を用いることもできる。またコラップス装置も図示した横型その他、縦型のコラップスとしても良い。

#### 【0057】

また本実施例ではガラスパイプおよびガラスロッドとしてVAD法およびOVD法により製造したものをを用いているが、本発明に用いるガラスパイプ、ガラスロッドの製法はこれらに限定されるところはなく、この種技術分野で公知の手段、例えばコラップス法、MCVD法等のいずれをも用いることができる。

ガラスパイプやガラスロッドの表面清浄化やサイズ調整のための機械的研削は化学的エッチング(気相、液相)によってもよい。

#### 【0058】

##### 比較例1

実施例1において、吹き流しパージ工程及び $\text{Cl}_2$ による金属除去工程を除いた以外は実施例1と同様にして光ファイバを得た。この光ファイバの伝送損失ー波長特性は図14に破線で示す通りであり、OH基による過剰損失が $1.3\ \text{dB/km}$ と極めて高くなってしまっている。

#### 【0059】

##### 実施例2

1] 公知のVAD法により、中心コア部となる $\text{GeO}_2$ 添加 $\text{SiO}_2$ ガラス体( $\text{GeO}_2$ の添加量の最大値は中心近傍で $22\ \text{mol}\%$ )を製造し、加工して外径 $\phi 8.5\ \text{mm}$ ×長さ $600\ \text{mm}$ 程度のガラスロッドとした。

#### 【0060】

2] 公知のVAD法により、ディプレスト部となるF添加 $\text{SiO}_2$ ガラス体(F添加濃度は $1.5\ \text{重量}\%$ 程度)を製造し、均一径に延伸、中心部に開孔するなどの加工をして外径 $\phi 40\ \text{mm}$ ×内径 $\phi 8.5\ \text{mm}$ ×長さ $500\ \text{mm}$ 程度のガラスパイプとした。このガラスパイプ中のOH基濃度は測定できないほど小さい(

0.01重量ppm以下)のものであった〔なお、OVD法によって製造してもよい)〕。

#### 【0061】

3] 横型ガラス旋盤を用い、酸水素火炎バーナを熱源とし、上記2]で作成したガラスパイプを有効部パイプとして、その両端に、外径 $\phi$ 40mm $\times$ 内径 $\phi$ 10mm $\times$ 長さ400mm程度のハンドリング用パイプを接続した。ハンドリング用パイプに含まれるOH基の濃度を赤外分光器で測定したところ、8重量ppm程度であった。両者の接続の際、各パイプの、接続される端とは反対側の端部から、清浄なN<sub>2</sub>ガス(H<sub>2</sub>Oの濃度が0.5体積ppm、その他の水素元素含有化合物濃度は0.1体積ppm以下)を吹き流した〔図4(a)参照〕。

#### 【0062】

4] 接続が完了したパイプの内部を油回転ポンプによって真空排気し、絶対圧力で40Paまで減圧した。その後、パイプ内に清浄なN<sub>2</sub>ガス(H<sub>2</sub>Oの濃度が0.5体積ppm、その他の水素元素含有化合物濃度は0.1体積ppm以下)を吹き流した。このときのパイプ内圧は絶対圧力で102kPa程度であった。この真空引きと清浄なN<sub>2</sub>の吹き流しを3回繰り返す、パイプ内の雰囲気の清浄化、パイプ内表面に吸着している水素を含むガスの脱離を実施した。

#### 【0063】

5] 上記4]で清浄化したパイプ内に、SF<sub>6</sub>ガスを標準状態(0℃、1気圧)で100cc/min(以下、sccmと表記)、Cl<sub>2</sub>ガスを200sccm、Heガスを100sccm流し、プラズマバーナで加熱し、気相エッチングを実施した。有効部のパイプ内の径が $\phi$ 11mmになるまでパイプを複数回往復運動させた。

#### 【0064】

6] 上記5]の工程終了後のパイプ内に上記1]で合成したガラスロッドを挿入した。真空ポンプによってパイプ内を0.1kPa以下の真空状態にした後、清浄なN<sub>2</sub>ガス(H<sub>2</sub>Oの濃度が0.5体積ppm、その他の水素元素含有化合物濃度は0.1体積ppm以下)をガラスパイプ内に導入、真空ポンプを停止して103kPaまで加圧した。これを3回繰り返す、ガラスロッド表面、ガラスパイプ

内面の吸着ガス（主に $\text{H}_2\text{O}$ ）を脱離させた。このとき、後の工程で $550^\circ\text{C}$ 以上となる部分を含め、その両端から $300\text{ mm}$ の範囲にわたり、マントルヒータで $450^\circ\text{C}$ に加熱した。その後、 $\text{Cl}_2$ を $500\text{ sccm}$ だけパイプ内に導入、 $1200^\circ\text{C}$ まで加熱して金属不純物（酸化ニッケル、酸化鉄など）を塩化物に反応させて除去した。

#### 【0065】

7] 上記6]工程を終了したパイプ、ガラスロッドを、ロッドインコラップス法（熱源はプラズマ火炎）により封止工程、中実化工程を実施して一体化し、外径 $\phi 39\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ 程度のガラス体を得た。このとき、ガラスパイプ内への大気の巻き込み量を調査した結果、 $0.01\text{ sccm}$ 程度であった。ガス供給がない場合は $0.03\text{ kPa}$ までパイプ内の圧力を低減することができる真空ポンプで真空排気した。中実化工程中、清浄な $\text{O}_2$ ガス（ $\text{H}_2\text{O}$ の濃度が $0.5$ 体積ppm、その他の水素含有化合物の濃度は $0.1$ 体積ppm以下）を $400\text{ sccm}$ だけパイプ内に導入し、パイプ内の圧力は $0.1\text{ kPa}$ であった。また、中実化工程中のガラスパイプの表面温度は $1200^\circ\text{C}$ であった。

本実施例では、熱源として酸水素火炎バーナ、プラズマ火炎バーナを用いたが、誘導炉、抵抗炉など、他の熱源を用いることもできる。横型旋盤ではなく、縦型の構成としても良い。縦型構成で、熱分布がガラスパイプの周方向に均一な熱源を用いた場合には、ガラスパイプ、ガラスロッドを回転する必要はないので、旋盤である必要はない。

#### 【0066】

8] 上記7]で合成したガラス体を外径 $\phi 13.7\text{ mm}$ に延伸した後、機械的な研削やHF溶液によるエッチングなどで外周を研削して外径 $\phi 9.6\text{ mm} \times$ 長さ $600\text{ mm}$ のガラスロッドとした。

#### 【0067】

9] 公知のVAD法により、クラッド部となるCl添加 $\text{SiO}_2$ ガラス体（Cl添加濃度は3重量%程度）を製造し、均一径に延伸、中心部に開孔するなどの加工をして外径 $\phi 45\text{ mm} \times$ 長さ $650\text{ mm}$ 程度のガラスパイプとした。このパイプ中のOH基の濃度は測定できないほど小さい（ $0.1$ 重量ppm以下）もの

であった（なお、OVD法によって製造してもよい）。

【0068】

10] 上記3]と同様、横型旋盤を用い、酸水素火炎バーナを熱源として、上記9]で作成したガラスパイプを有効部パイプとして、その両端に、外径 $\phi$  42 mm $\times$  内径 $\phi$  15 mm $\times$ 長さ400 mm程度のハンドリング用パイプを接続した。ハンドリングパイプに含まれるOH基の濃度を赤外分光器で測定したところ、8重量ppm程度であった。接続の際、それぞれのパイプの、接続される端とは反対側の端部から、清浄なN<sub>2</sub>ガス（H<sub>2</sub>Oの濃度が0.5体積ppm、その他の水素元素含有化合物濃度は0.1体積ppm以下）を吹き流した。

【0069】

11] 接続が完了したパイプの内部を油回転ポンプによって真空排気し、絶対圧力で35 Paまで減圧した。その後、パイプ内に清浄なN<sub>2</sub>ガス（H<sub>2</sub>Oの濃度が0.5体積ppm、その他の水素元素含有化合物の濃度は0.1体積ppm以下）を吹き流した（絶対圧力で102 kPa程度）。この真空排気と上記清浄なN<sub>2</sub>ガスの吹き流しを3回繰り返す、パイプ内の雰囲気的清浄化、パイプ内表面に吸着している水素を含むガスの脱離を実施した。

【0070】

12] 上記11]で清浄化したパイプ内に、SF<sub>6</sub>ガスを150 sccm、Cl<sub>2</sub>ガスを200 sccm、Heガスを100 sccm流し、プラズマバーナで加熱し、気相エッチングを実施した。有効部のパイプの内径が $\phi$  14.5 mmになるまでバーナを複数回往復運動させた。

【0071】

13] 上記12]の工程が終了したパイプ内に公知のMCVD法（熱源はプラズマ火炎）によって、リング部となるGeO<sub>2</sub>添加SiO<sub>2</sub>ガラス層（GeO<sub>2</sub>の添加量はMCVD法で堆積した部分（リング部となる部分）で平均すると4 mol%）を厚さ1.7 mmまで合成した。内径は $\phi$  11.2 mmであった。

【0072】

14] 上記13]で得たパイプ内に上記8]で合成したガラスロッドを挿入し、ガラスパイプ、コア（ガラスロッド）を200℃程度にマントルヒータで加熱しながら

ら、清浄な $\text{N}_2$  ガス ( $\text{H}_2\text{O}$  の濃度が 0.5 体積 ppm、その他の水素含有化合物の濃度は 0.1 体積 ppm 以下) を 5000 sccm 導入し、パイプ内を吹き流すようにした。なお、この加熱の範囲は、後の工程で 550℃ 以上に加熱される部分の両端から 250 mm の範囲にわたるようにした。この状態を 5 時間保持し、ガラスロッド表面、パイプ内面の吸着ガス (主に  $\text{H}_2\text{O}$ ) を脱離させた。その後、 $\text{Cl}_2$  を 1000 sccm だけパイプ内に導入し、1200℃ まで加熱することによりして金属不純物 (酸化ニッケル、酸化鉄など) を  $\text{Cl}_2$  と反応させ、生成した塩化物を排気、除去した。

#### 【0073】

15] 上記14] の工程終了後、ガラスパイプ、ガラスロッドを、ロッドインコラップス法 (熱源はプラズマ火炎) により封止工程、中実化工程を実施、一体化し、外径  $\phi 43\text{ mm} \times 500\text{ mm}$  程度のガラス体を得た。このとき、パイプ内の大気の巻き込み量を調査した結果、0.1 sccm 程度であった。ガス供給がない場合は 0.03 kPa までパイプ内の圧力を低減することができる真空ポンプで真空排気した。中実化工程中、 $\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$  の濃度が 0.5 ppm、その他の水素含有化合物の濃度は 0.1 ppm 以下) を 400 sccm だけパイプ内に導入し、パイプ内の圧力は 0.1 kPa であった。また、中実化工程におけるガラスパイプの表面温度は 1150℃ であった。

#### 【0074】

16] 上記15] で得たガラス体の外周に、公知の VAD 法により、3 重量%  $\text{Cl}$  添加  $\text{SiO}_2$  ガラスを合成し、中心コアの径 (2a) とクラッド部の外径 (D) との倍率  $D/2a$  を 44.64 倍に拡大し、光ファイバ母材を得た。なお、この工程は公知の OVD 法、ロッドインコラップス法などによってもよい。

#### 【0075】

17] 上記16] の光ファイバ母材を公知の方法で線引きし、ガラス部の外径が 125  $\mu\text{m}$  の光ファイバとした。図 15 にこの光ファイバの屈折率分布を示す。

この光ファイバの波長 1550 nm における伝送特性は、  
。伝送損失: 0.49 dB/km、分散: -159.5 ps/km/nm、分散スロープ: -0.65 ps/km/nm<sup>2</sup>、 $A_{\text{eff}}$ : 17  $\mu\text{m}^2$ 、カットオフ波長: 1380 nm、P

MD：0.05ps/ $\sqrt{\text{km}}$ 程度であった。

#### 【0076】

この光ファイバの伝送損失－波長特性は図16に示す通りであり、1.4 $\mu\text{m}$ 帯におけるOH基による過剰な伝送損失を、波長1.38 $\mu\text{m}$ において0.05dB/km以下に抑制していることがわかる。この分散補償ファイバは、1.3 $\mu\text{m}$ 帯ゼロ分散波長を有する光ファイバの波長分散を1.45～1.62nmに渡って補償するような、広帯域な分散補償ファイバであるが、OH基による過剰な伝送損失がないため、1.45 $\mu\text{m}$ 付近の伝送損失が低く良好である。さらにこのファイバを用いたラマン増幅も好適に実施することが可能である。

#### 【0077】

##### 【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明はコラップス法によりOH基由来の吸収による伝送損失増加を非常に低減した光ファイバ母材（光ファイバ中間母材を含む）を製造できる。また、本発明の光ファイバ母材から線引きした光ファイバはラマン増幅用の光ファイバに用いて好適である。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の清浄化工程（清浄ガスの吹き流し）を模式的に示した説明図であり、（a）はガラスパイプのみの場合、（b）はガラスパイプ中にガラスロッドがある場合を示す。

##### 【図2】

本発明の清浄化工程（サイクルパージ）を模式的に示す説明図である。

##### 【図3】

有効部パイプとハンドリング用パイプの接続の仕方を模式的に示す説明図。

##### 【図4】

本発明のパイプ接続方法を模式的に示す説明図である。

##### 【図5】

本発明の気相エッチング工程を模式的に示す説明図である。

##### 【図6】

本発明の堆積工程を模式的に示す説明図である。

【図 7】

本発明のガラスロッドの挿入工程を模式的に示す説明図である。

【図 8】

本発明の中実化工程を模式的に示す説明図である。

【図 9】

本発明の一実施例を工程順に示した概略説明図であり、(a)は清浄化工程、(b)は金属不純物除去工程、(c)は封止工程、(d)は中実化工程を示す。

【図 10】

本発明の一実施例におけるバルブを閉じる封止を説明する概略説明図である。

【図 11】

本発明の一実施例におけるサイクルパーズを示す概略説明図である。

【図 12】

本発明の一実施例における中実化工程において、ガラスパイプ1端部にガス導入口はガス排気口を各々独立に設けた構成を示す概略説明図である。

【図 13】

本発明の実施例1で得た光ファイバの屈折率分布構造を示す図であり、横軸は径方向長さ( $\mu\text{m}$ )、縦軸は比屈折率差( $\Delta n$ )を表す。

【図 14】

本発明の実施例1及び比較例1で得た各光ファイバの伝送損失ー波長特性図であり、横軸は波長( $\text{nm}$ )、縦軸は伝送損失( $\text{dB/km}$ )を表す。

【図 15】

本発明の実施例2で得た光ファイバの屈折率分布構造を示す図であり、横軸は径方向長さ( $\mu\text{m}$ )、縦軸は比屈折率差( $\Delta n$ )を表す。

【図 16】

本発明の実施例2で得た各光ファイバの伝送損失ー波長特性図であり、横軸は波長( $\text{nm}$ )、縦軸は伝送損失( $\text{dB/km}$ )を表す。

【図 17】

本発明及び従来のロッドインコラップス模式的に示す説明図である。

## 【図 18】

OH基による波長 1.4  $\mu$ m 帯域での伝送損失 (dB/km) を説明する図である。

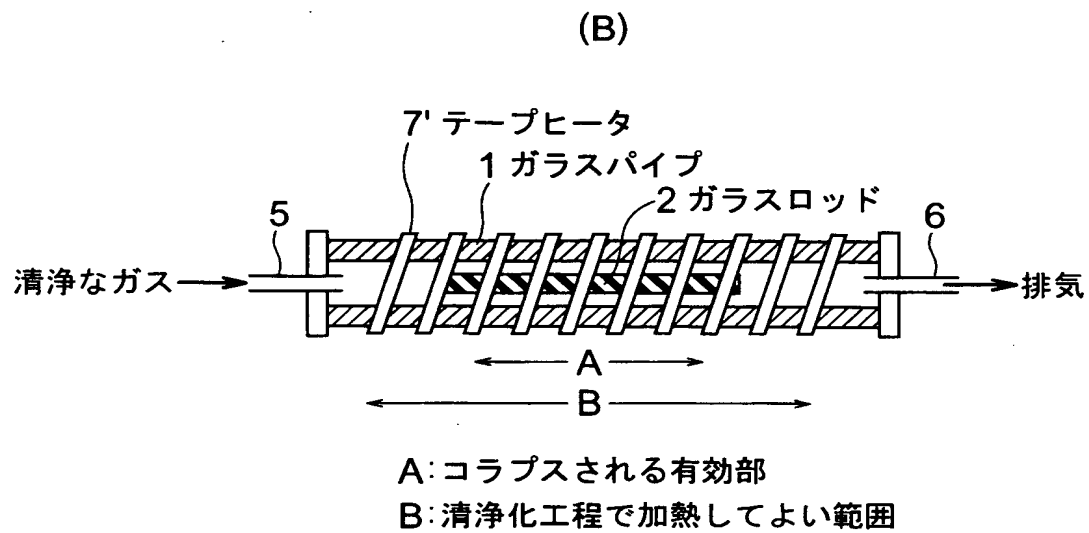
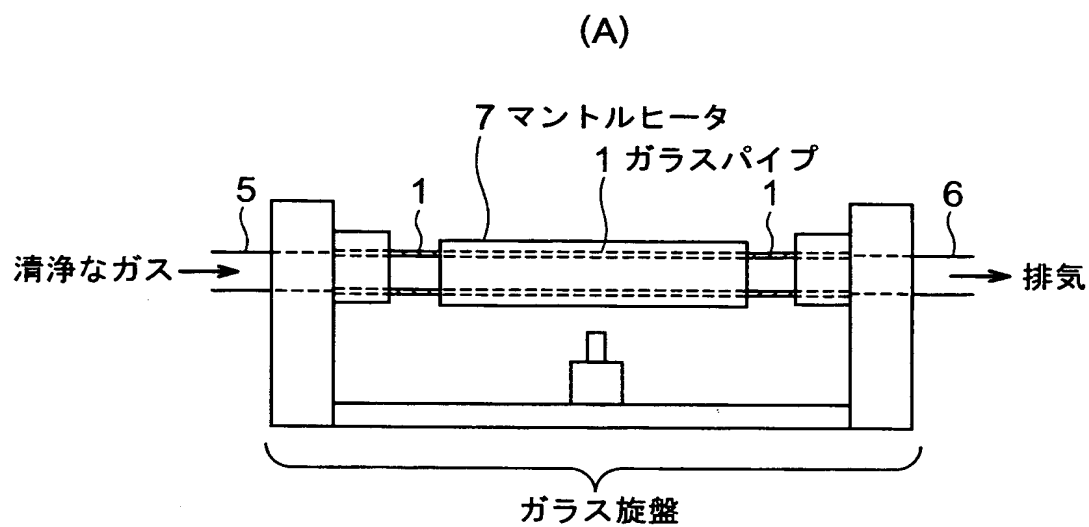
## 【符号の説明】

- |            |            |          |
|------------|------------|----------|
| 1 ガラスパイプ、  | 2 ガスロッド、   | 3 熱源、    |
| 4 把持部、     | 5 ガスライン、   | 6 ガスライン、 |
| 7 マントルヒータ、 | 7' テープヒータ、 |          |
| 8 ガスライン、   | 9 バルブ、     | 10 バルブ。  |

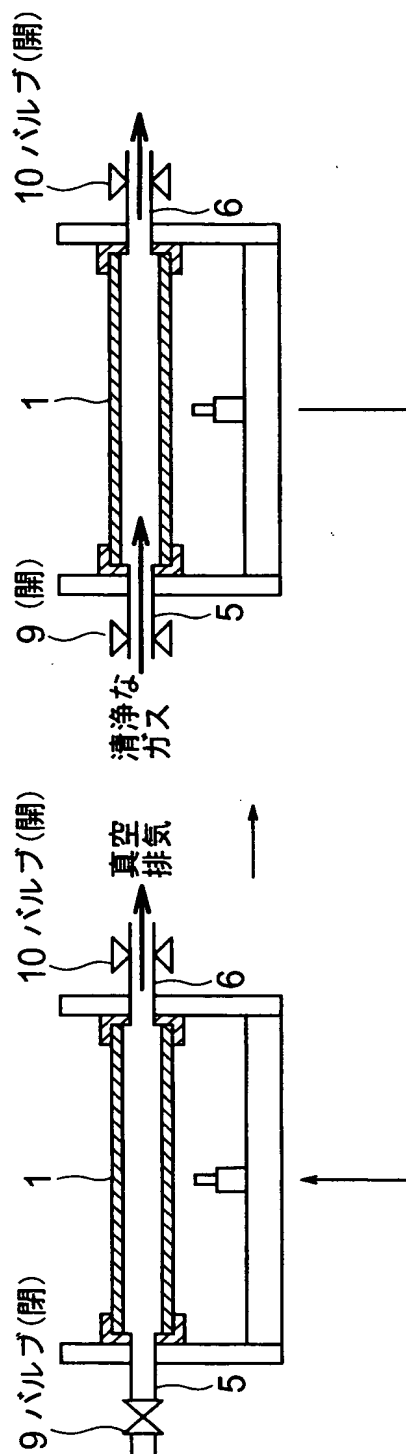


【書類名】 図面

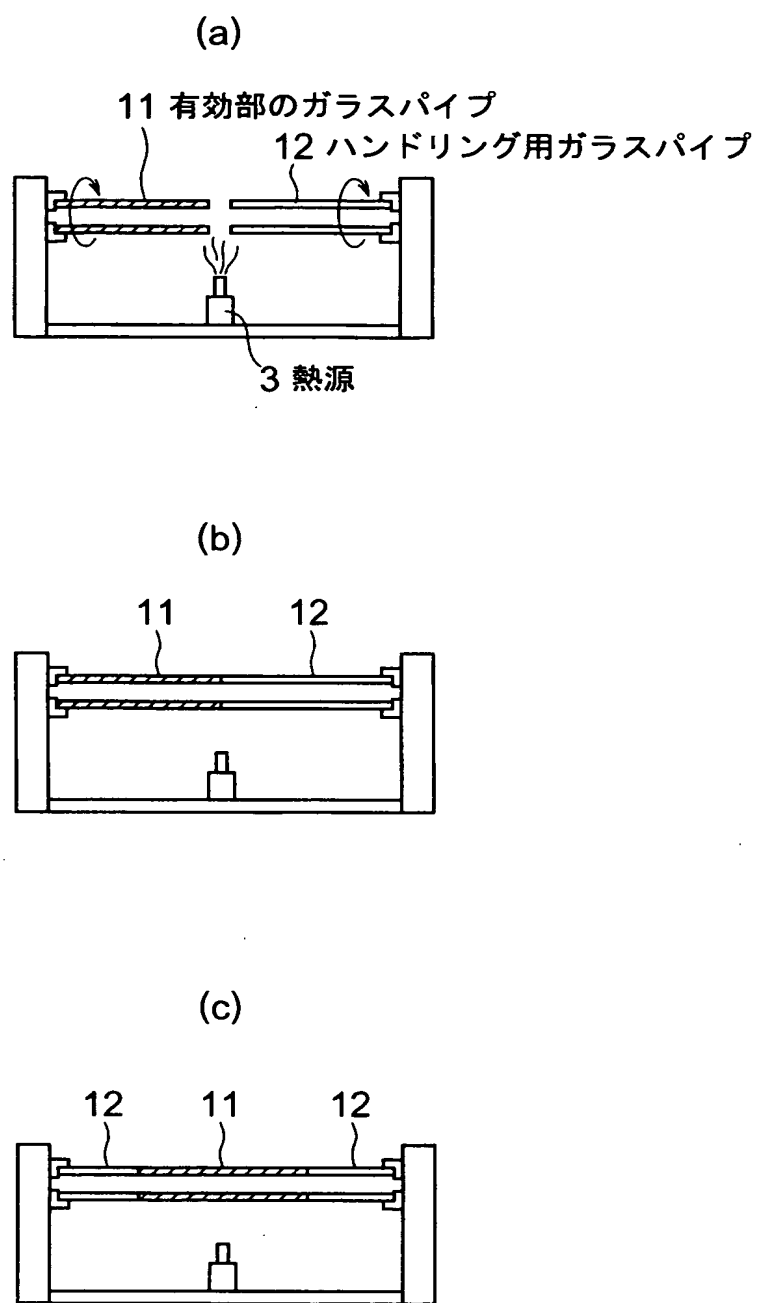
【図 1】



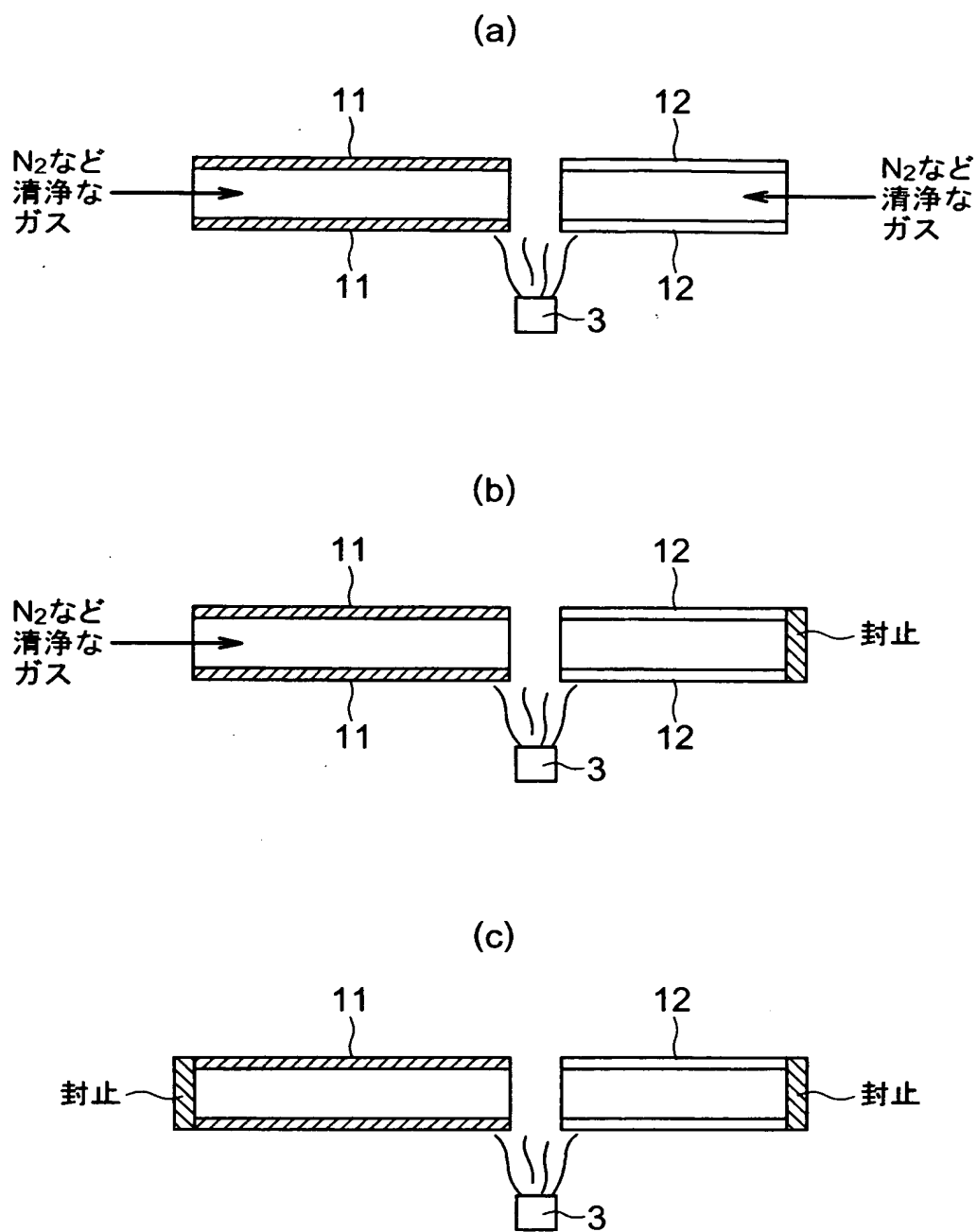
【図 2】



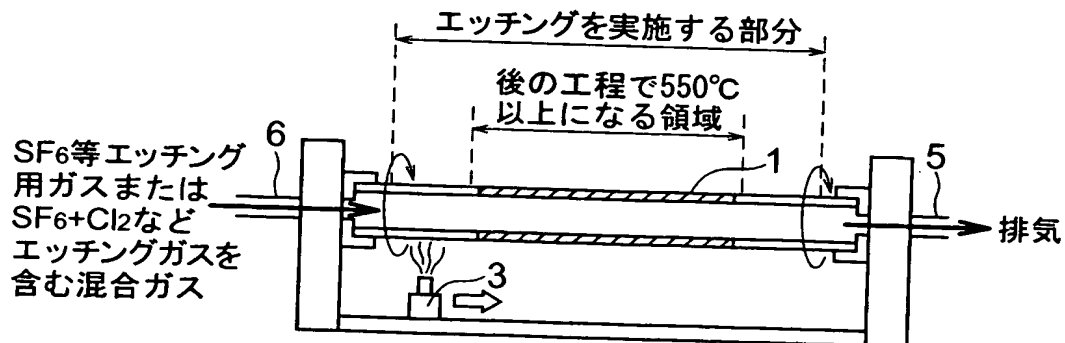
【図 3】



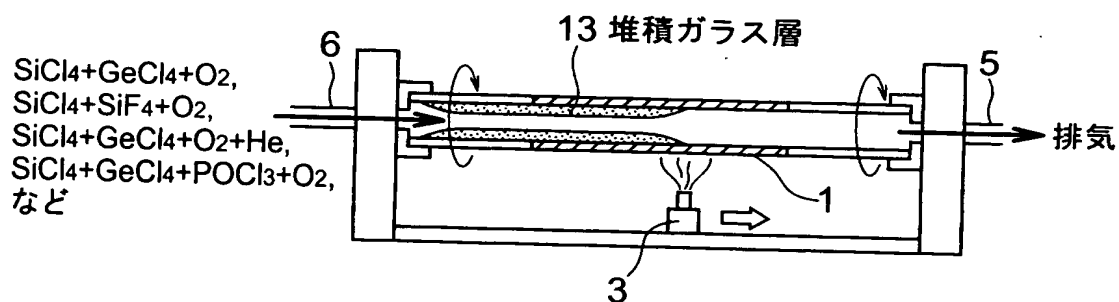
【図 4】



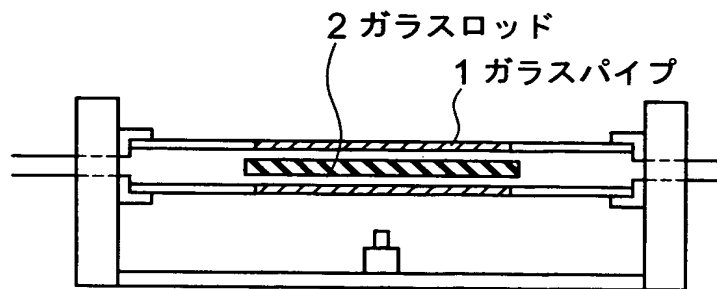
【図 5】



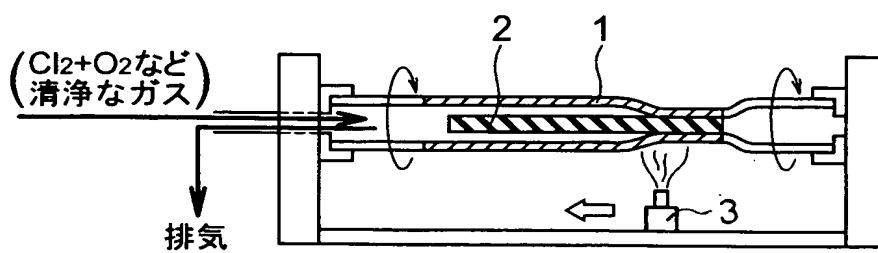
【図 6】



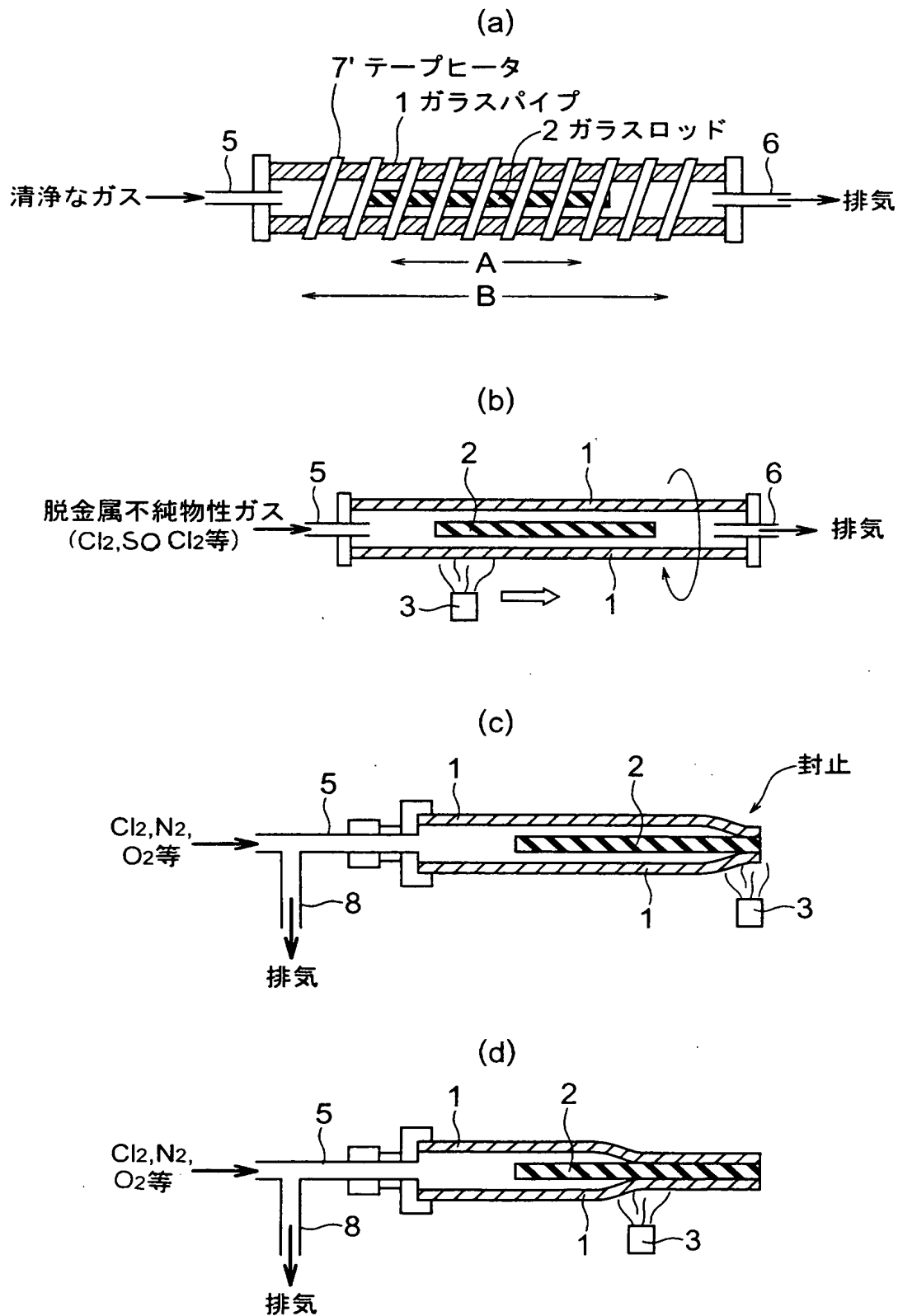
【図 7】



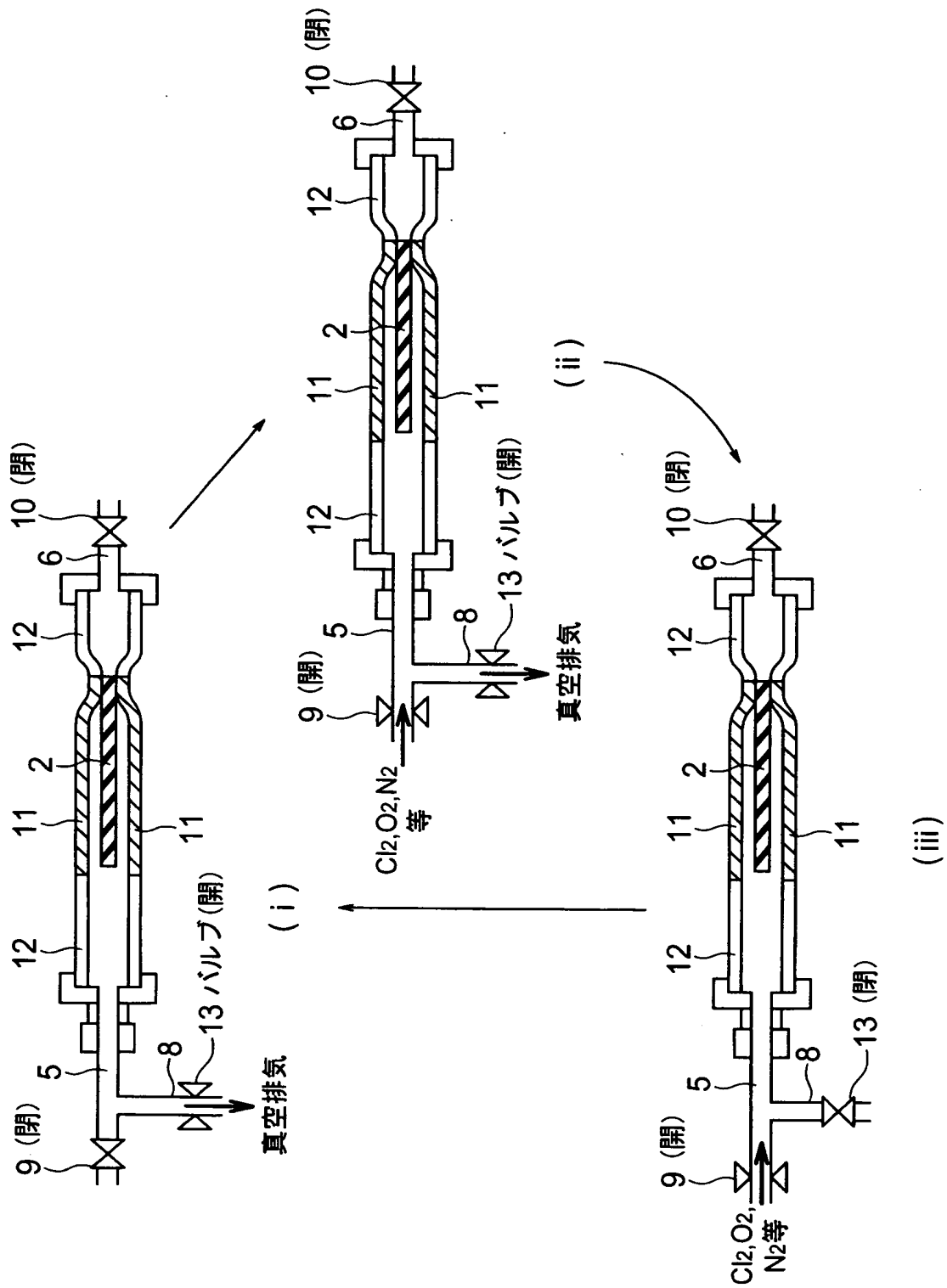
【図 8】



【図 9】

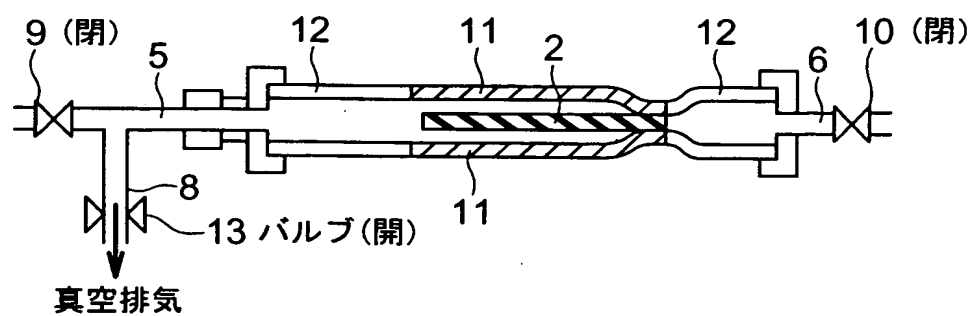


【図10】

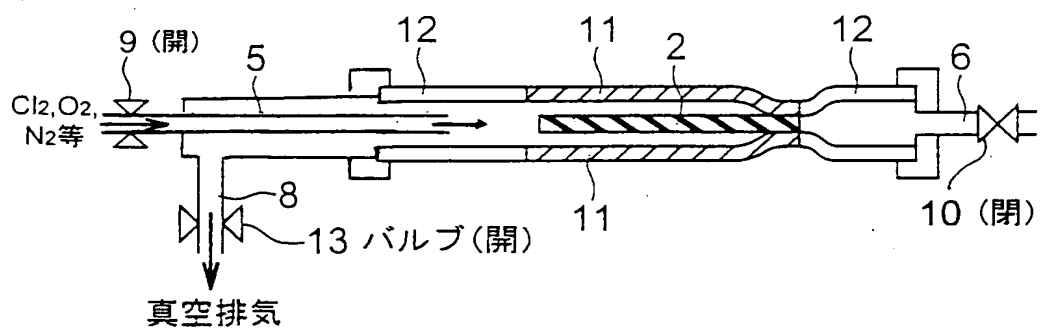




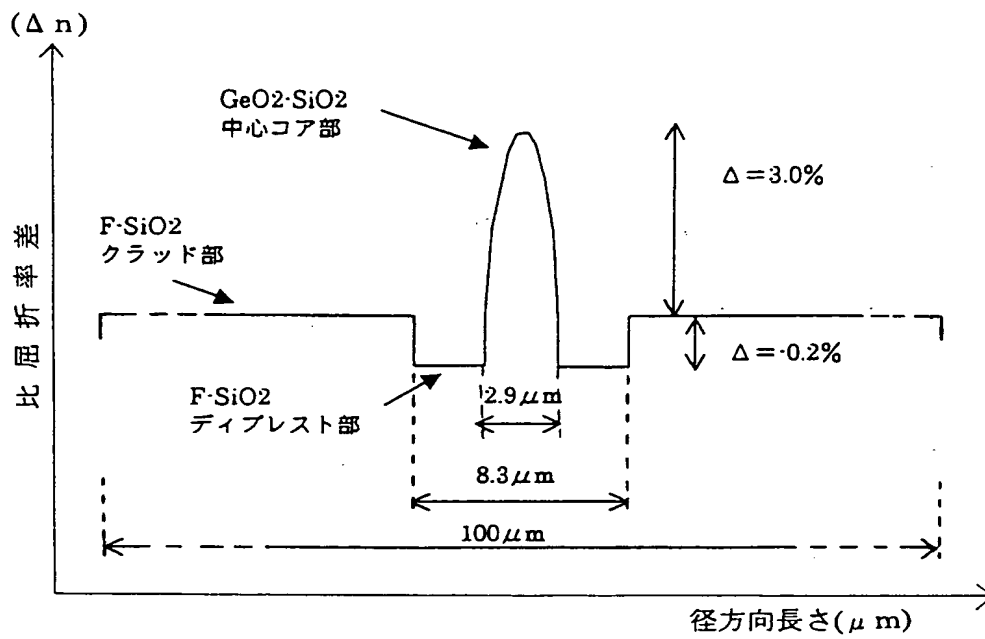
【図 1 1】



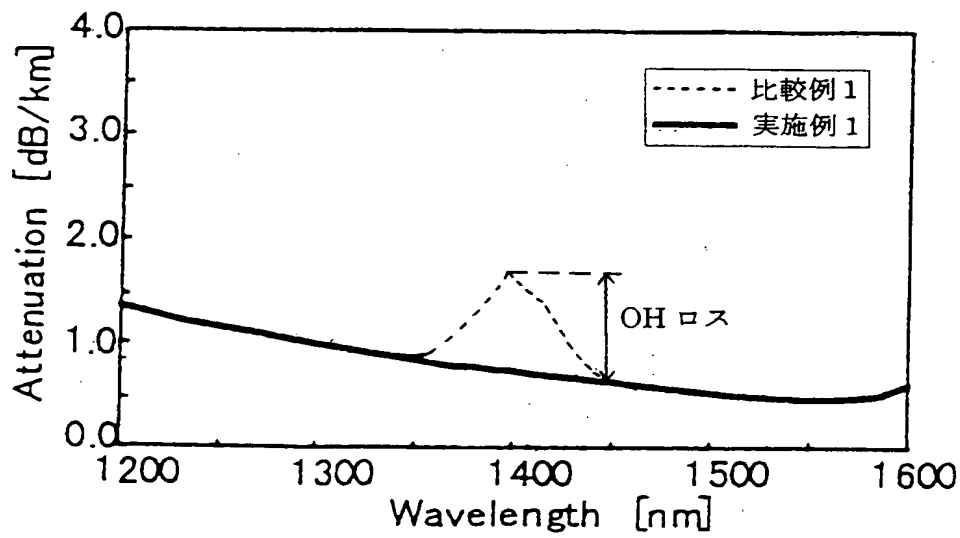
【図 1 2】



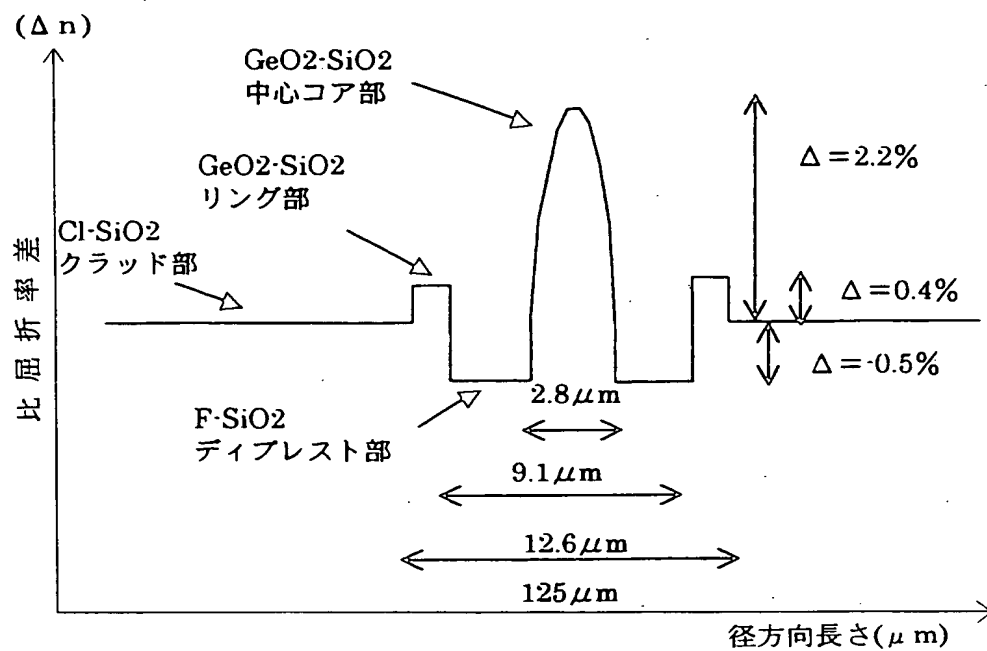
【図 13】



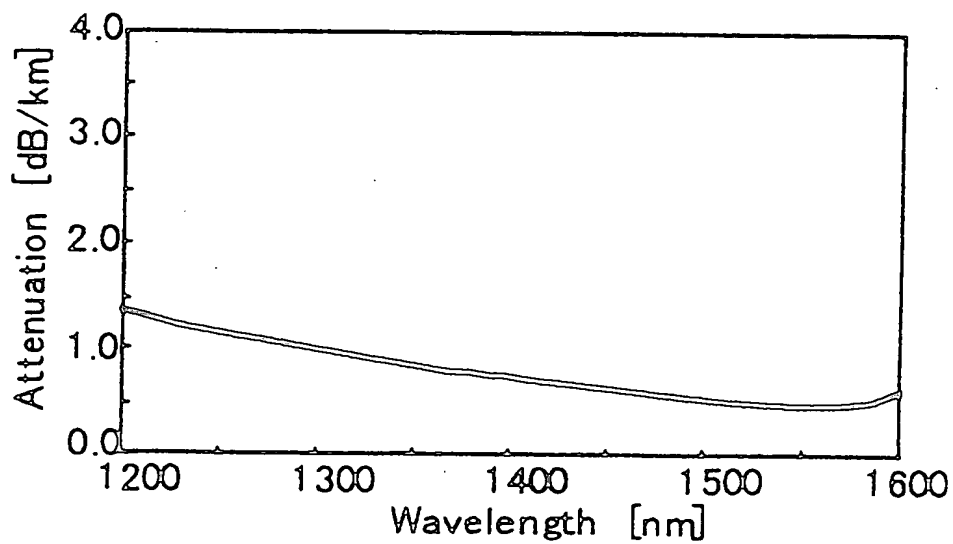
【図 14】



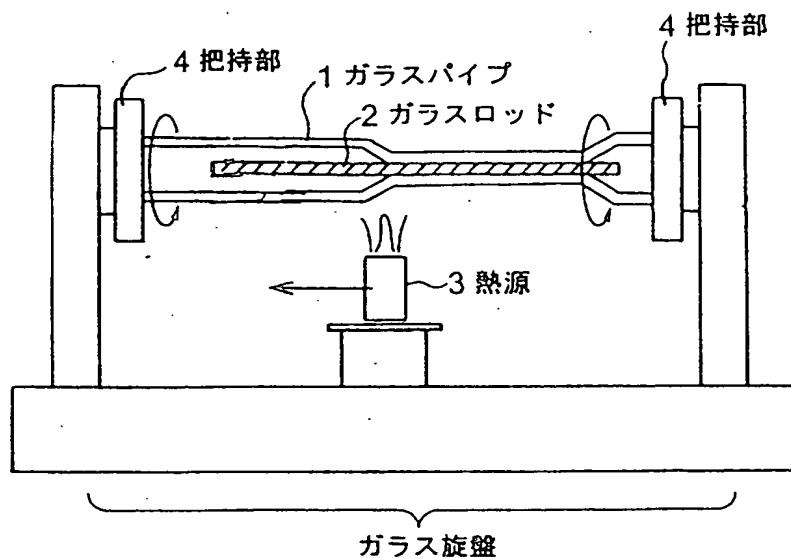
【図 15】



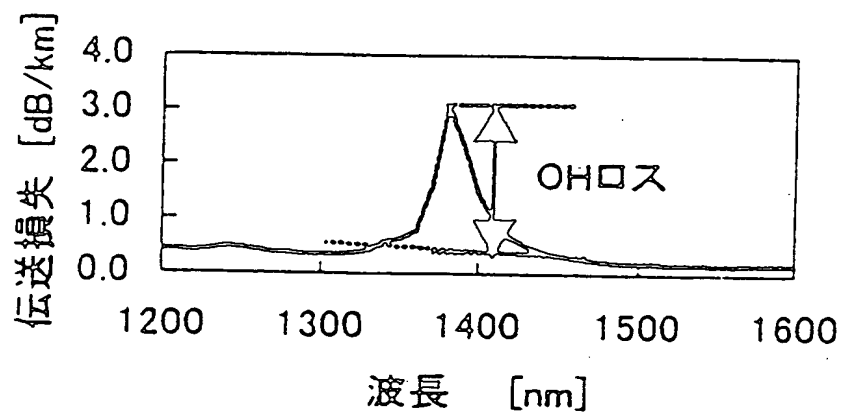
【図 16】



【図 17】



【図 18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 コラップス法により、OH基由来の伝送損失等のない高品質な光ファイバ母材（光ファイバ母材用中間体を含む）を製造する方法、光ファイバ母材及び光ファイバの提供。

【解決手段】 ガラスパイプを加熱して中実化する工程を含む光ファイバ母材の製法であって、前記パイプ内のガラス表面に吸着している又は該ガラスパイプ内雰囲気中に含まれる水素分子あるいは水素元素(H) 含有化合物を減少させる清浄化工程、前記ガラスパイプの一端を封止する封止工程、前記一端から他端に向けて前記ガラスパイプを加熱し中実化する中実化工程を有する。清浄化工程として、ガラスパイプ内に清浄なガスを吹き流しパージする、真空排気、サイクルパージ等を行い、温度は～550 ℃で行うことが特に好ましい。更に好ましくは清浄化工程の前又は後に気相エッチング工程を行う。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 0 8 6 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 3 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友電気工業株式会社